УДК 541.123.012:546.79:661.879.402

ФТОРИДЫ ГАЛОГЕНОВ В ТЕХНОЛОГИИ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ UF_6, BrF_3, IF_5 И HF

И.И. Жерин

Томский политехнический университет
E-mail: gerin_i@phtd.tpu.edu.ru

Исследованы фазовые равновесия бинарных и тройных систем, содержащих гексафторид урана, фториды водорода, хлора, брома и йода. Установлено, что разделение этих систем на чистые компоненты можно проводить методами кристаллизации, дистилляции, ректификации и сорбции-десорбции.

В результате переработки урансодержащих материалов галогенфторидами образуются конденсированные многокомпонентные системы, состоящие из гексафторида урана, фторидов галогенов и других продуктов реакций. Разделение подобных систем с целью выделения гексафторида урана и регенерации фторирующих агентов может быть осуществлено применением методов, основанных на фазовых переходах: кристаллизации, дистилляции, ректификации и сорбции-десорбции. С целью последующей разработки этих методов разделения проводили изучение термодинамики фазовых равновесий в бинарных и тройных системах, содержащих UF_6, IF_5, BrF_3, HF.

Равновесие жидкость-твердое в тройных системах UF_6–BrF_3–HF; UF_6–BrF_3–IF_5 и бинарных UF_6–IF_5; BrF_3–IF_5 изучали дифференциально-термическим и визуально-политермическим методами [1]. Фазовые равновесия в конденсированных системах UF_6–HF и UF_6–BrF_3 описаны в литературе [2].

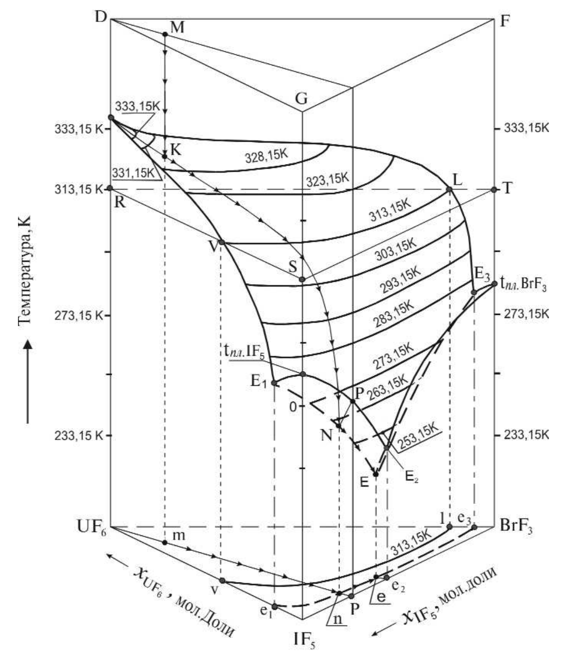


Рис. 1. *Объемная диаграмма конденсированной системы UF_6–BrF_3–IF_5. E_1, E_2, E_3 – эвтектики бинарных систем UF_6–IF_5, BrF_3–IF_5 и UF_6–BrF_3; E – эвтектика тройной системы*

Бинарные системы UF_6–IF_5 и BrF_3–IF_5 образуют простые эвтектики: первая содержит 0,135±0,005 мол. доли UF_6, вторая – 0,580±0,005 мол. доли BrF_3. Система UF_6–IF_5 проявляет положительное отклонение от идеальной, а BrF_3–IF_5 – незначительное отрицательное. В системе BrF_3–HF компоненты проявляют неограниченную растворимость друг в друге при температурах выше 281,93 K.

На рис. 1 представлено пространственное изображение диаграммы состояния трехкомпонентной системы UF_6–BrF_3–IF_5. Поле кристаллизации гексафторида урана описывается поверхностью $t_{плUF_6}$–E_1–E–E_3 (поверхность ликвидуса гексафторида урана), трифторида брома – поверхностью $t_{плBrF_3}$–E_3–E–E_2, пентафторида йода – поверхностью $t_{плIF_5}$–E_1–E–E_2.

Из рис. 1 видно, что система UF_6–BrF_3–IF_5 принадлежит к простому эвтектическому типу. Плоскость ABC, лежащая параллельно треугольнику составов и отвечающая температуре 240,95 K, показывает температуру тройной эвтектики, соответствующей содержанию компонентов (в мол. долях): 0,007±0,003 гексафторида урана, 0,561 трифторида брома и 0,432 пентафторида йода.

В области составов и температур, ограниченной сверху поверхностью ликвидуса гексафторида урана ($t_{плUF_6}$–E_1–E–E_3) и снизу эвтектической плоскостью ABC, система состоит из твердого гексафторида урана и насыщенного им раствора; между поверхностью ликвидуса трифторида брома ($t_{плBrF_3}$–E_3–E–E_2) и эвтектической плоскостью ABC система состоит из твердого трифторида брома и насыщенного им раствора, и, наконец, между поверхностью ликвидуса пентафторида йода ($t_{плIF_5}$–E_1–E–E_2) и плоскостью ABC система состоит из твердого пентафторида йода и насыщенного им раствора. Выше поверхности ликвидуса система представляет собой жидкий раствор трех компонентов. Явление расслаивания или образование гетероазеотропа в рассматриваемой системе не обнаружено.

Для интерпретации экспериментальных данных в тройной системе UF_6–BrF_3–HF по треугольнику составов был выбран способ изменения состава по секущим, проходящим через вершину гексафторида урана и бинарную систему BrF_3–HF,

состав которой соответствовал заданному основанию секущей [3].

При температурах 263,15; 273,15; 283,15; 293,15; 303,15; 313,15; 323,15; 328,15 К построены изотермы растворимости гексафторида урана. Диаграмма состоит из трех полей кристаллизации; образования соединений, явлений расслаивания не обнаружено. Температура тройной эвтектики в системе составляет 196,95 К, состав ее равен 0,5 мол. % UF_6; 2,5 мол. % BrF_3; 97 мол. % HF. Средние значения температуры тройной точки и теплоты плавления гексафторида урана, полученные из данных о растворимости в исследуемой системе, составили 327,15 К и 20,5 кДж·моль$^{-1}$ соответственно.

Величины коэффициентов активности гексафторида урана в насыщенных растворах и закономерности их изменения при переходе от одной бинарной системы к другой по изотерме растворимости согласуются с литературными данными по двойным системам. Во всех случаях гексафторид урана проявляет значительные положительные отклонения от идеального поведения.

Экспериментальные данные о фазовых равновесиях в конденсированных бинарных и тройных системах позволили определить интервал температур и области составов для изучения термодинамики фазовых равновесий жидкость-пар в рассматриваемых системах.

Равновесие жидкость-пар в бинарной системе BrF_3–HF и тройной системе UF_6–BrF_3–HF изучали статическим методом при температурах 283,15; 293,15; 303,15; 313,15; 323,15 К [1, 4]. По экспериментальным данным построены изотермо-изобары тройной системы UF_6–BrF_3–HF, позволившие провести термодинамико-топологический анализ парожидкостного равновесия. Анализ показал наличие в системе одного семейства дистилляционных линий, исходной точкой которых является азеотроп в системе UF_6–HF, конечной – чистый BrF_3 [1].

Система BrF_3–HF состоит из компонентов, давления насыщенных паров которых значительно различаются (нормальные температуры кипения составляют 398,9 и 292,6 К соответственно). В интервале температур 283,15...323,15 К компоненты неограниченно растворимы друг в друге. Пар значительно обогащен фтороводородом уже в области, близкой к чистому BrF_3. Экспериментальные данные были обработаны по методу Ярым-Агаева [5, 6] и уравнению Вильсона [7]. Рассчитанные зависимости состава пара от состава раствора достаточно хорошо аппроксимируют экспериментальные данные. Коэффициенты активности компонентов во всей области составов жидкой фазы меньше единицы, что указывает на отрицательное отклонение системы BrF_3–HF от закона Рауля. Система BrF_3–HF в интервале температур 283,15...323,15 К является неазеотропной, подчиняется первому и второму законам Гиббса-Коновалова и первому закону Вревского [8].

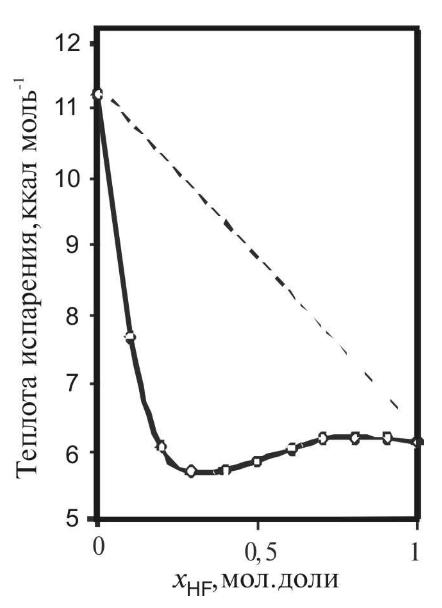


Рис. 2. *Зависимость мольной теплоты испарения от состава раствора в системе BrF_3–HF*

Зависимость давления пара от состава раствора и температуры в системе BrF_3–HF обработали по уравнению Клаузиуса-Клайперона в интегральной форме, что позволило определить мольные теплоты испарения во всей области составов жидкой фазы. Как видно из рис. 2, на кривой зависимости теплоты испарения от состава раствора наблюдается минимум, соответствующий составу HF·2BrF_3, что подтверждается исследованиями других авторов [9].

Экспериментальные данные и расчетные термодинамические значения по равновесию жидкость-пар в системе BrF_3–HF показывают возможность полного разделения ее на чистые компоненты ректификацией.

Равновесие жидкость-пар в бинарных системах UF_6–IF_5; UF_6–BrF_3 и IF_5–BrF_3 в интервале температур 283,15...353,15 К изучали статическим методом. Схема экспериментальной установки и методика проведения исследований описаны в [10, 11]. В данном обзоре приводятся результаты исследования термодинамики равновесия жидкость-пар в системах IF_5–BrF_3, UF_6–IF_5, UF_6–BrF_3 при температурах 343,15 и 353,15 К, при которых компоненты этих систем обладают взаимной неограниченной растворимостью друг в друге.

Экспериментальную зависимость давления равновесного пара от состава раствора обработали по полиному [7]

$$P = B_0 + B_1 \cdot x_1 + B_2 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1) + \\ + B_3 \cdot x_1 \cdot (1 - x_1)^2 + B_4 \cdot x_1^2 \cdot (1 - x_1)^2,$$

где P – давление равновесного пара, Па; x_1 – содержание 1-го компонента в жидкой фазе, мол. доля; B_0–B_4 – эмпирические коэффициенты. Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4. Обработку экспериментальных данных зависимости равновесного

состава пара от состава раствора проводили по интерполяционным уравнениям Вооля третьего порядка, основанным на законе Гиббса-Дюгема и уравнениях Дюгема-Маргулеса для неэлектролитов [8, 12]. Отклонения рассчитанных значений состава пара от экспериментальных данных не превышают 1,5 отн. %, что считается хорошим показателем для равновесных данных, используемых для расчета процессов дистилляции и ректификации [12]. Коэффициенты активности компонентов раствора определяли по уравнениям Скэтчарда-Хамера, которые являются частными решениями уравнений Вооля [12, 13].

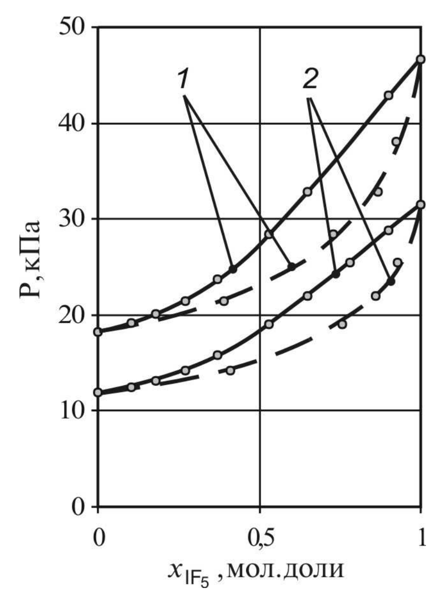
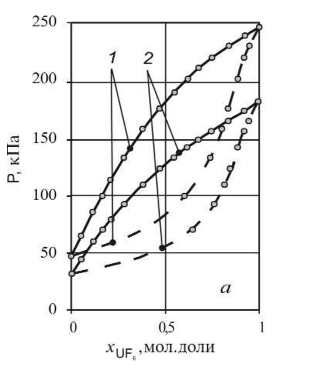


Рис. 3. *Зависимость давления пара от состава раствора в системе IF_5–BrF_3: 1) T=353,15 K; 2) T=343,15 K;*
——— линия жидкости; - - - - - линия пара;
—o— экспериментальные данные

Расположение изотерм зависимости давления пара от состава раствора (рис. 3) и рассчитанные коэффициенты активности пентафторида йода и трифторида брома, которые во всей области составов жидкой фазы меньше единицы, указывают на отрицательное отклонение системы IF_5–BrF_3 от закона Рауля. Такое поведение характерно для систем с возможным межмолекулярным взаимодействием компонентов.

Фазовое равновесие жидкость-пар в системе IF_5–BrF_3 подчиняется первому и второму законам Гиббса-Коновалова и первому закону Вревского, поскольку при повышении температуры паровая фаза обогащается трифторидом брома, обладающим большей мольной теплотой испарения ($\Delta H_{исп}$ = 42,78 кДж·моль$^{-1}$), чем пентафторид йода ($\Delta H_{исп}$ = 41,28 кДж·моль$^{-1}$) [8, 14].

Расположение изотерм давления паров, а также найденные коэффициенты активности компонентов, которые во всей области составов жидкой фазы, как и в конденсированных системах, больше единицы, указывают на положительное отклонение систем UF_6–BrF_3 и UF_6–IF_5 от закона Рауля, что характерно для систем без молекулярного взаимодействия компонентов между собой (рис. 4). Равновесие жидкость-пар в обеих системах подчиняется первому и второму законам Гиббса-Коновалова и первому закону Вревского: при повышении температуры пар обогащается галогенфторидами, поскольку они обладают большей мольной теплотой испарения, чем гексафторид урана ($\Delta H_{исп}$ = 29,5 кДж·моль$^{-1}$) [14].



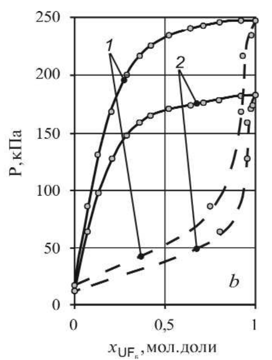


Рис. 4. *Зависимость давления пара от состава раствора в системе UF_6–IF_5(a) и UF_6–BrF_3 (b): 1) T=353,15 K; 2) T=343,15 K;*
——— линия жидкости; - - - - - линия пара;
—o— экспериментальные данные

Термодинамическую проверку экспериментальных данных фазового равновесия жидкость-пар в системах IF_5–BrF_3; UF_6–IF_5 и UF_6–BrF_3 проводили по методу Редлиха-Кистера [12], согласно которому для бинарной системы $\int_0^1 \lg \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0,$ где γ_1, γ_2 – коэффициенты активности 1-го и 2-го компонентов, x_1 – состав жидкой фазы по 1-му компоненту, мол. доли. Результаты решения этого уравнения для рассматриваемых систем представлены в таблице.

Таблица. *Значения интеграла Редлиха-Кистера*

Температура *T*, K	Система		
	IF_5–BrF_3	UF_5–IF_6	UF_6–BrF_3
343,15	0,0053	0,0009	0,0013
353,15	0,0027	0,0004	0,0005

Как видно из таблицы, отклонение значения интеграла Редлиха-Кистера от нуля незначительно, что свидетельствует о термодинамической достоверности экспериментальных данных о равновесии жидкость-пар в бинарных системах IF_5–BrF_3, UF_6–IF_5 и UF_6–BrF_3 и их удовлетворительном соответствии современной теории активностей растворов. Термодинамический анализ данных о фазовых равновесиях жидкость-пар показал, что в этих системах не образуются азеотропы, поэтому их можно разделить на чистые компоненты дистилляцией или ректификацией.

Заключение

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы:

– Изучены фазовые равновесия в конденсированных бинарных и тройных системах, содержащих гексафторид урана, галогенфториды и фтороводород. Определены термодинамические параметры конденсированных систем.
– Изучены фазовые равновесия жидкость-пар в бинарных и тройных системах. Показано, что фазовые равновесия подчиняются законам Гиббса-Дюгема, Гиббса–Коновалова и Вревского.
– В результате исследования термодинамики фазовых равновесий в системах, образованных гексафторидом урана, фтороводородом и галогенфторидами, установлено, что разделение этих систем на чистые компоненты можно проводить методами кристаллизации, дистилляции, ректификации и сорбции-десорбции.

Работа выполнена при поддержке гранта по фундаментальным исследованиям в области технических наук Министерства образования РФ № 017с2003 и гранта межотраслевой программы сотрудничества между Министерством образования РФ и Министерством РФ по атомной энергии № 032с2003 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Трофимов Б.Н., Рудников А.И. Фазовые равновесия в системах на основе UF_6, BrF_3, IF_5, HF // Химическая технология и автоматизация предприятий ядерного топливного цикла. Сборн. научн. труд. — Томск, 1999. — С. 39–43.
2. Николаев Н.С., Суховерхов В.Ф. Химия галоидных соединений фтора. — М.: Наука, 1965. — 348 с.
3. Fischer J., Vogel R.C. Phase Equilibrium in the Condensed Systems Uranium hexafluoride - Bromine Trifluoride and Uranium hexafluoride - Bromine Pentafluoride // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — V. 76. — № 19. — P. 4829–4832.
4. Курин Н.П., Тушин П.П., Жерин И.И., Амелина Г.Н. Фазовые равновесия в конденсированной системе гексафторид урана — трифторид брома — фтористый водород // Известия вузов. Физика. — 2000. — № 5. — С. 57–62.
5. Жерин И.И., Курин Н.П., Тушин П.П., Усов В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе трифторид брома-фтороводород // Известия вузов. Физика. — 2000. — № 5. — С. 67–71.
6. Ярым-Агаев Н.Л., Калиниченко В.П. // Математические методы химической термодинамики: Сборн. научн. трудов. — Новосибирск, 1982. — С. 118–126.
7. Ярым-Агаев Н.Л., Коган Е.А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 1960. — Т. 3. — Вып. 4. — С. 625–629.
8. Праусниц Дж.М., Эккерт К.А., Орай Р.В., О'Коннелл Дж.П. Машинный расчет парожидкостного равновесия многокомпонентных смесей // Пер. с англ. под ред. проф. В.М. Платонова. — М.: Химия, 1971 — 216 с.
9. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. — М.: Химия, 1968. — 432 с.
10. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Гордиенко В.В., и др. Объемные свойства IF_5 и BrF_3. Сообщение 1. Давление насыщенного пара пентафторида иода // Известия Томского политехнического университета. — 2002. — Т. 305. — Вып. 3. — С. 252–263.
11. Haman A.N. // J. Inorg and Nucl. Chem. — 1959. - V. 9. — P. 98.
12. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром / Под ред. А.Г. Морачевского. — М.: Издательство иностранной литературы, 1962. — 438 с.
13. Оствальд Р.В., Жерин И.И., Усов В.Ф. и др. Равновесия жидкость-пар в системе IF_5–BrF_3 при температурах 343,15 и 353,15 K // INTERSIBFLUORINE–2003: Сборн. труд. I Междунар. Сибир. семин. — Новосибирск, 2003. — С. 195–198.
14. Жерин И.И., Оствальд Р.В., Усов В.Ф. Равновесие жидкость-пар в системе IF_5–BrF_3 при 50 °С // Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий: Сборн. докл. II Всерос. научн. конф. — Томск, 2002. — С. 336.